

УДК 543.42

АНАЛИЗ ЧУГУНА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА ПРИБОРАХ SPECTRUMA GDA

М.Линдерс, Т.Нелис, П.А.Канигонис
Аналитический центр компании SPECTRO
Бошштрассе 10, Клеве, Германия
service@spectro.com

В статье описано решение задачи определения химического состава чугуна методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Показана возможность проведения объемного анализа белого и серого чугуна с использованием этого метода. Для большинства элементов достигаются пределы обнаружения менее 10 ppm, воспроизводимость лучше 1 % даже для низких содержаний. Приведено сравнение возможностей GDA спектрометров с возможностями искровой оптической эмиссионной спектроскопии.

Введение

Чугун используется в металлургии и как полуфабрикат и в качестве конечного продукта производства. Особенностью чугуна является высокое содержание углерода и кремния. Типичное содержание углерода составляет свыше 3 %, а кремния, обычно, свыше 2 %. Марганец, фосфор, сера и магний также очень важны для контроля, т.к. они напрямую связаны с процессом переработки чугуна. Титан, олово, мышьяк, свинец и другие элементы часто представлены на уровне следовых содержаний. Различное содержание этих элементов оказывает влияние на формирование различных форм графита, поэтому эти элементы также важны для контроля.

Чугун характеризуется не только химическим составом, но и кристаллической структурой. Пробы с одинаковым химическим составом могут быть представлены в различных кристаллических структурах, зависящих от процесса переработки. В частности, процесс охлаждения расплава чугуна имеет решающее значение для формирования конечной кристаллической структуры образца. Резкое охлаждение расплава приводит к образованию структуры цементита Fe_3C , типичной для «белого чугуна». Медленное охлаждение расплава позволяет образоваться графитовым

включениям, результатом чего является структура «серого чугуна».

Графитовые включения могут быть пластинчатыми или шаровидными. Добавление магния или редкоземельных элементов, таких как церий, – стандартная технология для получения глобулярного высокопрочного чугуна с шаровидными включениями графита. Эффективность добавок Mg снижается в результате процесса образования MgS (сульфуризации), и поэтому глобулярный чугун содержит небольшое количество серы.

Переплавление серого чугуна изменяет его структуру благодаря растворению свободных графитовых включений и позволяет получить белый чугун. Это обычно используется, когда серый чугун анализируют методом искровой оптической спектрометрии.

Легирующие элементы, такие как медь, никель, хром, молибден и другие, могут изменять характеристики чугуна. Добавление никеля в значительных количествах, например, позволяет получить «Ni-устойчивый» чугун, который нечувствителен к температурным перепадам.

Компания SPECTRO предлагает системы для анализа чугуна как с искровым источником возбуждения спектра, так и с источником тлеющего разряда. Несмотря на то, что физические условия работы обеих систем имеют значительное различие, их аналитические характеристики достаточно близки. Обе техники отвечают требованиям литейной промышленности в области анализа.

SPECTRO обычно рекомендует использовать искровую эмиссионную спектрометрию для решения аналитических задач в металлургии благодаря простоте использования и высокой скорости анализа.

С другой стороны, тлеющий разряд рекомендуют использовать в случаях, когда необходимо получить представление о распределении элемента в образце по глубине.

Благодаря снижению матричных эффектов и высокой линейности градуировочных графиков, ОЭСТР – Оптическая Эмиссионная Спектрометрия Тлеющего Разряда (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy – GDOES) рекомендуется, когда необходимо проанализировать чугуны различного вида, используя фиксированные градуировочные графики.

Принцип техники ОЭС тлеющего разряда

Данная статья сфокусирована на преимуществах спектрометра Spectrumba GDA 750 HP для объемного анализа чугуна (общий вид спектро-

метра представлен на рис. 1). Также показаны преимущества использования техники спектрометрии тлеющего разряда для анализа чугуна по сравнению с традиционными искровыми методами объемного анализа чугуна.

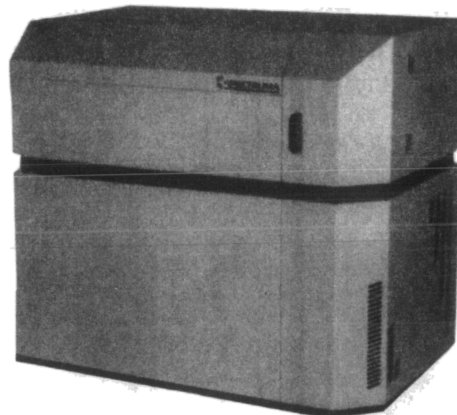


Рис.1. Общий вид прибора "Spectrumba GDA 750 HP"

Световой источник тлеющего разряда

Камера тлеющего разряда с полым катодом используется в спектрометре как источник возбуждения спектра. Два электрода в разрядной камере в виде трубчатых заземленных медных трубок специально предназначены для анализа плоских проб. Проба закрывает разрядную камеру, благодаря чему установка пробы для анализа чрезвычайно проста. Электрическая мощность подается к пробе напрямую. Подводится регулируемое отрицательное напряжение до 900 В. Газом-носителем выступает высокоочищенный аргон (чистота не хуже 5.6). Давление аргона в камере поддерживается около 4 Па. Поток и давление аргона регулируют таким образом, чтобы поддерживать ток разряда равным 40 мА. В пределах этого условия поток аргона до 0.21 л/мин обеспечивает гарантированную очистку разрядной камеры до уровня, необходимого для анализа.

Плазма создается внутри трубчатого заземленного анода (рис. 2). Проба выступает в роли катода, подаваемая электрическая мощность обеспечивает возникновение и поддержание плазмы. В плазме генерируются ионы аргона и свободные электроны (1). Разность потенциалов между плазмой и пробой вызывает движение ионов аргона к поверхности пробы (2). Ионы бомбардируют поверхность пробы с кинетической энергией до 100 эВ (3). Эта бомбардировка приводит к процессу испарения атомов, которые покидают поверхность пробы с приблизительной кинетической энергией 100 эВ (4). Вторичные электроны, возникающие в плазме, поддерживают ее актив-

ность. Атомы диффундируют в плазму, где они могут быть возбуждены (7) или ионизированы в результате столкновений с вторичными электронами, ионами аргона или метастабильными атомами аргона (5). Возбужденные атомы анализируемого вещества возвращаются на стабильный энергетический уровень с испусканием характеристического излучения (6). Спектр характеристического излучения наблюдается через смотровое окно.

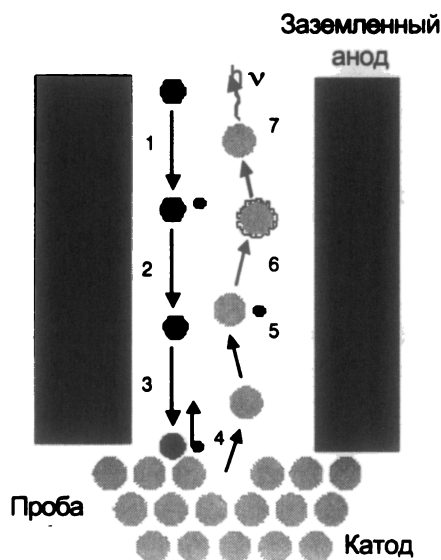


Рис.2. Процесс образования плазмы

Известно, что атомы анализируемого вещества возбуждаются в плазме после их испарения с поверхности пробы в атмосфере аргона. Разделение процессов испарения с поверхности и возбуждения атомов, так же как и их разбавление в аргоновой плазме, делают метод GDOES в значительной степени независимым от матричных эффектов. Низкая плотность атомов аналита в плазме приводит к снижению эффекта самопоглощения и обеспечивает, таким образом, высокую линейность градуировочных кривых.

Разрядная камера разработана так, чтобы получить плоский кратер испарения. Средняя энергия бомбардирующих пробу ионов аргона составляет не более 100 эВ. Ионы аргона с таким низким значением энергии не проникают глубоко в поверхность образца. Только расположенные во внешних слоях атомы покидают поверхность пробы. Комбинация плоского дна кратера испарения и умеренная энергия бомбардирующих ионов обеспечивает хорошее послойное разрешение GDA 750. Это позволяет определять химический состав пробы слой за слоем от поверхности в глубь материала.

Оптическая система

Оптическая детектирующая система разработана в виде полихроматора, основанного на конфигурации Пашена-Рунге. Полихроматор позволяет проводить одновременное определение до 64 элементов. Полихроматор оснащен дифракционной решеткой 2400 штрихов/мм, фокусное расстояние составляет 750 мм. Все дифракционные решетки, используемые в Spectra GDA 750 HP, произведены компанией SPECTRO. Полихроматор вакуумирован для расширения спектрального диапазона, вплоть до длин волн вакуумного ультрафиолета, что позволяет наблюдать спектральные линии с длиной волны порядка 120 нм. Такие элементы как углерод, сера и фосфор, могут быть легко определены при использовании их самых интенсивных спектральных линий, лежащих в этой области спектра.

Полихроматор оснащен специально подобранными фотоумножителями с экстремально широким динамическим диапазоном, благодаря чему аналитические возможности не лимитируются системой детектирования.

Набор CCD-детекторов может быть расширен для полного использования спектрального диапазона от 200 до 800 нм. Это добавляет гибкости при выборе спектральных линий определяемых элементов.

Пробоподготовка

Подготовка пробы имеет очень существенное значение для традиционной искровой оптической эмиссионной спектрометрии. Пригодные пробы чугуна могут быть получены путем переплава. Быстрое охлаждение требуется для получения белого чугуна. Типичная проба охлажденного чугуна имеет толщину 4 мм.

Для улучшения воспроизводимости пробоподготовка должна включать шлифование камнем и окончательную шлифовку с использованием абразивной бумаги. В случае, если поверхность образца не подготовлена должным образом, хорошие аналитические результаты можно получить при увеличении времени предварительного обжига пробы. SPECTRO может предложить специальные шлифовальные диски для подготовки поверхности проб чугуна.

Во время пробоподготовки необходимо обеспечить отсутствие чрезмерного нагрева образца, т.к. это может привести к изменению химического состава поверхности пробы. Полученные в этом случае аналитические результаты будут не представительными для всего объема пробы.

Подготовленная проба должна быть достаточ-

но большого размера для возможности проведения анализа в различных точках, что позволяет провести усреднение и статистическую обработку аналитических результатов.

При использовании стандартного анода диаметром 4 мм минимальный размер пробы должен быть 13 мм в диаметре для плотного закрытия аналитической зоны уплотнительным кольцом. Образцы меньшего размера могут быть проанализированы с использованием специального анода диаметром 2,5 мм.

Зона анализа должна быть удалена от центра пробы, где могут присутствовать сегрегационные включения. В противном случае, локальный химический состав не будет характеризовать всю пробу.

Параметры анализа

Чугун является относительно прочным материалом, и степень его испарения во время анализа невысока. В стандартных условиях анализа абляция составляет в пределах 4 мкм в минуту. Чугун имеет высокую термическую устойчивость в сравнении с такими низкоплавкими материалами, как цинк, олово или свинец. Параметры плазмы при анализе чугуна должны быть

достаточно жесткие. Для анода с диаметром 4 мм оптимальным является использование напряжения от 900 до 1000 В и тока разряда до 40 мА. Эти условия обеспечивают мощность плазмы около 40 Вт и плотность разряда 3 Вт/мм². Перед анализом спектрометр автоматически производит предварительный обжиг пробы. Это позволяет удалить внешний слой пробы, который обычно не является представительным для химического состава всей пробы. Время, требуемое для автоматического процесса очистки, определяется состоянием поверхности пробы. Для белого чугуна при стабильных условиях плазмы представительный химический состав пробы можно получить после 60 секунд обжига.

При количественном послойном анализе серого чугуна, т.е. при измерении химического состава как функции от глубины, можно увидеть снижение содержания углерода у поверхности образца. Концентрация углерода, увеличиваясь, достигает постоянного уровня на глубине около 15 мкм. Типичные результаты послойного количественного анализа представлены на рис.3. Весовые факторы для элементов различные для получения оптимального графического изображения.

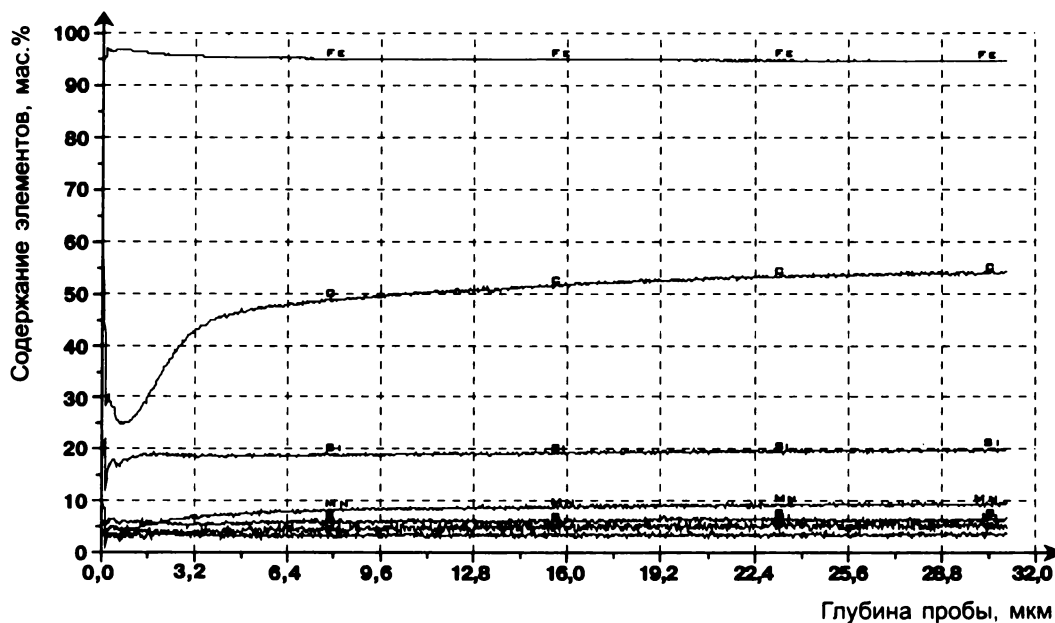


Рис.3. Изменения содержания элементов (мас. %) по глубине пробы (мкм)

В соответствии с приведенной областью неравномерности распределения элементов и скоростью испарения пробы для получения представительных результатов содержания углерода в сером чугуне необходимо проводить измерения в течение 400 секунд. В этом случае время предварительного обжига пробы серого чугуна выбира-

ется около 200 секунд и более.

Этот пример иллюстрирует возможности GDOES для анализа серого чугуна. Плазма испаряет поверхность пробы, химический состав которой может быть неrepresentative для всей пробы. Возможность послойного анализа при использовании GDOES позволяет оптимизировать

условия проведения анализа в зависимости от поставленной задачи. Технология GDOES позволяет также проводить определение следовых содержаний элементов в зависимости от глубины.

Широко известные в искровой эмиссионной спектроскопии матричные эффекты существенно снижаются в технологии GDOES. В частности, образование в пробе MnS не влияет на аналитические результаты, т.к. плазма покрывает всю поверхность пробы, ограниченную внутренним диаметром анода.

Аналитические программы и калибровочные кривые

Аналитические программы установлены на прибор с использованием сертифицированных стандартных образцов для обеспечения получения правильных результатов. Различные поставщики предлагают разнообразные стандартные

образцы состава материалов. Для калибровки прибора используют серию стандартных образцов чугунов CKD (232-238) и BAS CIRCA. Типичная калибровка для GDOES требует использования 5–10 стандартных образцов. Однако благодаря высокой линейности градуировочных графиков можно достичь очень хороших результатов даже при использовании только 2 стандартных образцов, но этот метод мы не рекомендуем использовать для непротестированных стандартов, т.к. использование большего числа стандартных образцов позволяет уменьшить вклад погрешностей, имеющихся во всех стандартных материалах.

Типичные аналитические программы покрывают диапазоны концентраций, приведенные в табл. 1. Список элементов не является полным. Все интересующие элементы могут быть определены с использованием адекватных стандартных образцов.

Таблица 1

Концентрационные диапазоны типичных аналитических программ для чугуна

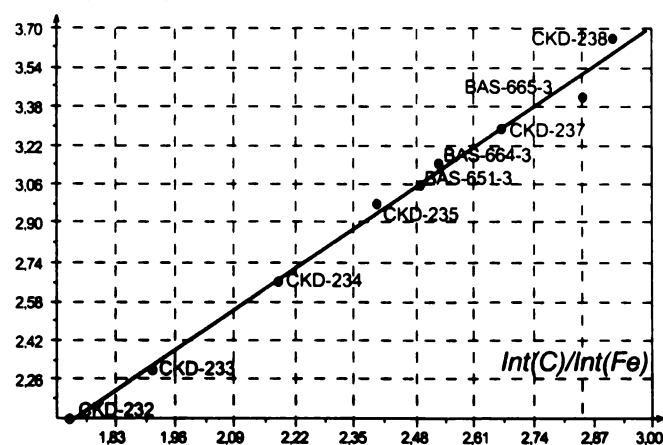
| Диапазон | Элемент | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|---------|-----|------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Ti | Sn | Mo | Cu | Mg | V | Cu |
| Минимум мас. % | 1,3 | 0,3 | 0,05 | 0,002 | 0,0005 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,01 |
| Максимум, мас. % | 5,2 | 4,5 | 2,4 | 1,0 | 0,2 | 3,0 | 2,5 | 0,2 | 0,3 | 1,5 | 1,0 | 0,1 | 0,5 | 1,5 |

Градуировочные графики строят, используя метод внутреннего стандарта. Обычно внутренним стандартом является линия элемента основы, для чугуна – железа. Все измеренные интенсивности аналитов нормализуются на одновременно измеренную интенсивность линии железа. Это позволяет скорректировать все небольшие изменения параметров плазмы в зоне разряда, влияющие на интенсивность

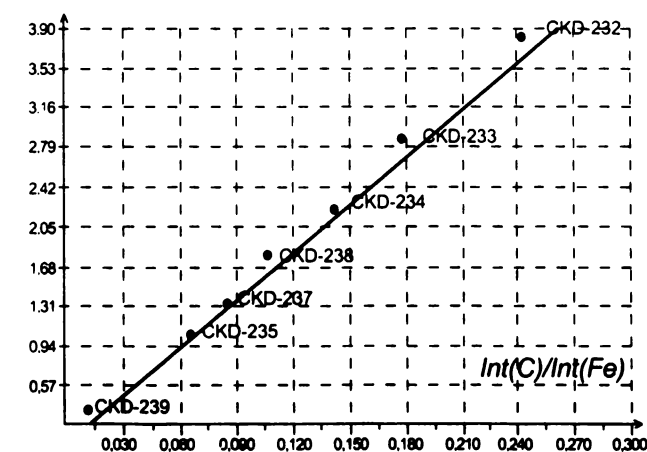
аналитических линий.

На рис. 4 приведены некоторые типичные градуировочные графики. Высокая линейность графиков позволяет уменьшить число стандартных образцов, однако не менее важно увеличить точность, когда градуировочные кривые экстраполируются. В табл. 2 приведены коэффициенты корреляции для построенных выше градуировочных графиков.

100 · W%(C)/W%(Fe) C (156,143 нм)



100 · W%(Si)/W%(Fe) Si (288,157 нм)



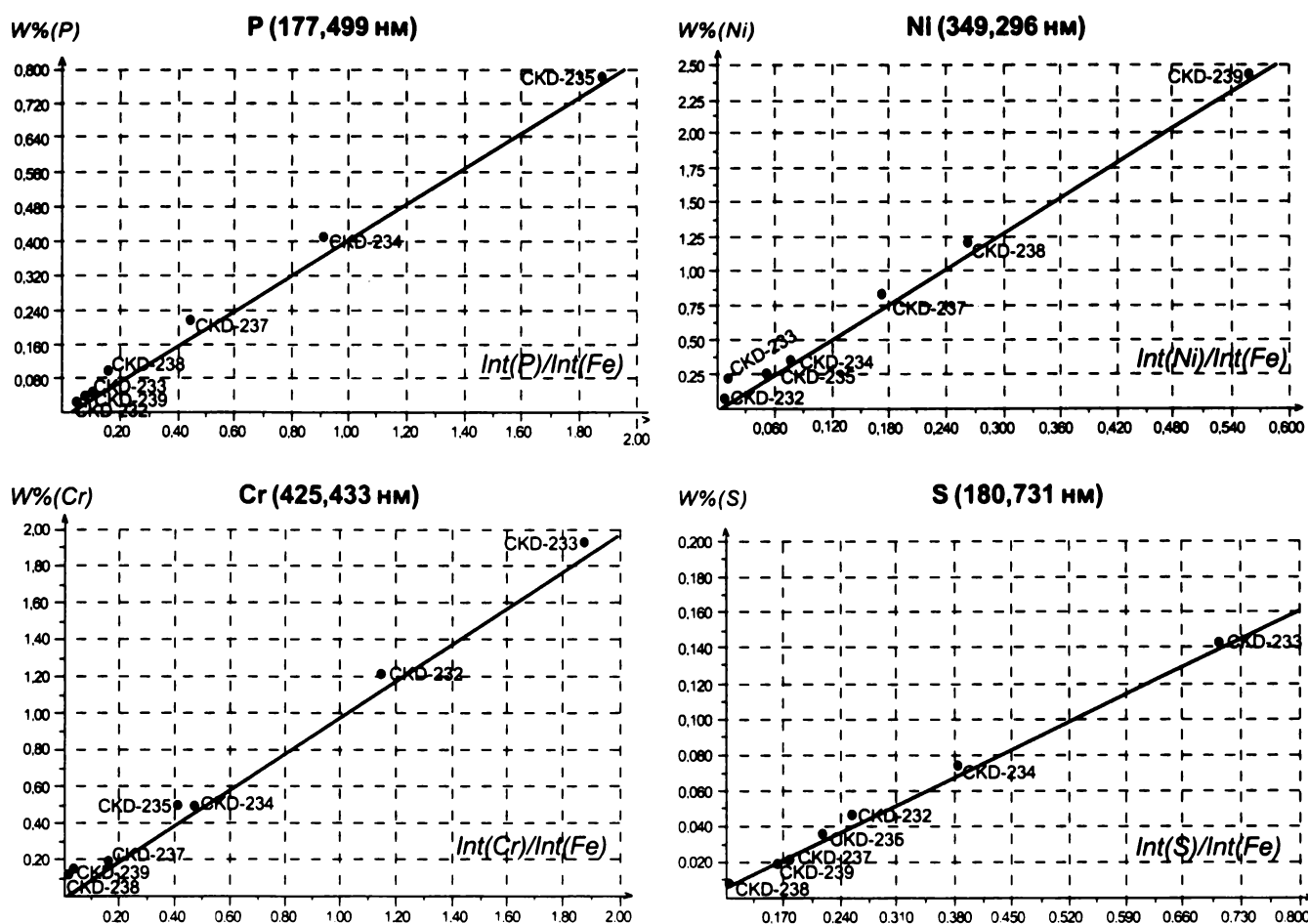


Рис.4. Градуировочные графики для определения C, Si, P, Ni, Cr и S в чугунах

Таблица 2

Линейность градуировочных графиков

| Элемент | C | Si | Mn | P | S | Ni |
|----------------------------|-------|-------|--------|---------|-------|--------|
| Коэффициент корреляции "r" | 0,998 | 0,999 | 0,9999 | 0,99999 | 0,999 | 0,9996 |

Результаты

Приведенная ниже табл.3 объединяет некоторые типичные результаты анализа пробы чугуна методом GDOES на демонстрационном приборе SPECTRO. Анализы были повторены 10 раз

в различных точках пробы чугуна. Сходимость результатов лучше, чем 1 %, сравнима со сходимостью искровой оптической эмиссионной спектрометрии.

Таблица 3

Анализ чугуна методом GDOES

| Элемент | Элемент | | | | | | | |
|--|-----------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | Fe (Rest) | C | Si | Mn | P | S | Cr | Cu |
| Содержание, мас. % | 92,06 | 2,659 | 1,011 | 1,924 | 0,789 | 0,032 | 0,441 | 0,165 |
| Стандартное отклонение | 0,017 | 0,0097 | 0,009 | 0,013 | 0,0056 | 0,0008 | 0,0017 | 0,0038 |
| Относительное стандартное отклонение [%] | 0,02 | 0,37 | 0,89 | 0,67 | 0,70 | 2,44 | 0,40 | 2,31 |

Кратковременная стабильность GDA 750 HP достигается при использовании недавно разработанного воздухоохлаждаемого источника тле-

ющего разряда, благодаря чему минимизируется эффект одновременного попадания паров воды и воздуха в разрядную камеру. В то же время крат-

ковременная стабильность обеспечивается высокоточным контролем напряжения, тока и давления аргона внутри камеры.

Благодаря точному контролю температуры оптики достигается хорошая долговременная стабильность GDA 750 HP.

Анализ чугуна

Spectrums GDA 750 HP позволяет анализировать белый чугун, полученный закалкой перед анализом. Кроме этого, можно анализировать серый и белый чугун, используя одни и те же градуировочные графики. Для серого чугуна есть только одно отличие, необходимо использовать

более длительное время предварительного обжига пробы для нивелирования влияния зоны низкого содержания углерода на конечные аналитические результаты.

На рис.5 показаны результаты повторных анализов пробы серого чугуна в одной точке. Для каждого анализа время предварительного обжига составляло 60 секунд. Общее время обжига пробы составило 870 секунд. Стабильные результаты были достигнуты после четырех повторных анализов (или 250 секунд). Относительное стандартное отклонение после предварительного обжига для GDA 750 HP обычно лучше 1 %.

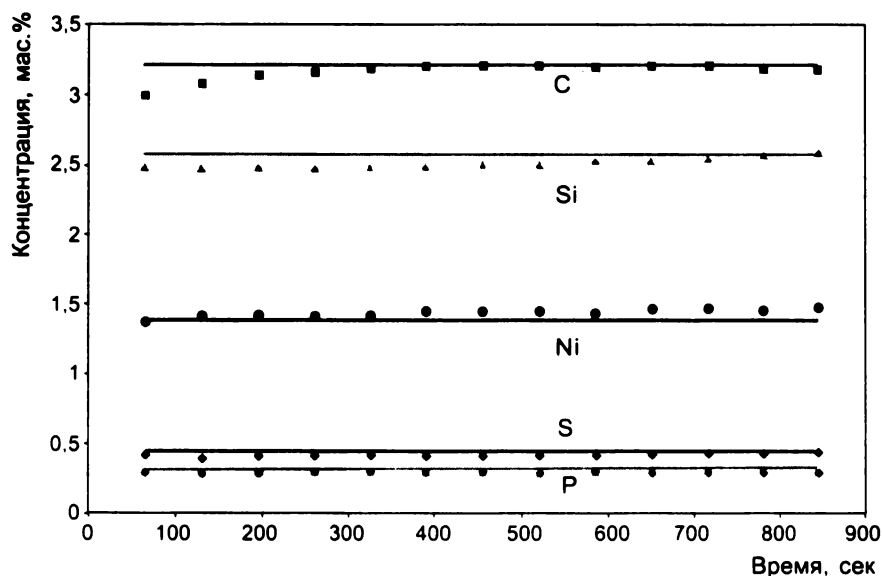


Рис.5. Стабильность результатов анализа чугуна

В табл.4 приведены результаты анализа пластинчатого чугуна.

Таблица 4

Результаты анализа пластинчатого чугуна

| Время, сек | Углерод, мас % |
|------------|----------------|
| 65 | 3 |
| 130 | 3,082 |
| 195 | 3,144 |
| 260 | 3,17 |
| 325 | 3,189 |
| 390 | 3,207 |
| 455 | 3,203 |
| 520 | 3,204 |
| 585 | 3,199 |
| 650 | 3,207 |
| 715 | 3,206 |
| 780 | 3,187 |
| 845 | 3,179 |
| Среднее | 3,20 |
| CO | 0,01 |
| СКО [%] | 0,32 |

Эти данные демонстрируют, что анализ чугуна, содержащего включения свободного графита, можно проводить с использованием спектрометра Spectrums GDA 750 HP. После испарения зоны снижения углерода (время обжига ~ 300 сек) стабильность сигнала становится лучше, чем 1 %.

Стоит отметить некоторые ограничения GDOES для анализа чугуна. При использовании анода диаметром 4 мм анализируемая площадь составляет около 12 мм². Если проба в этой области негетогенна, то аналитические результаты будут невоспроизводимы. В случае, когда в анализируемой области есть крупные графитовые включения, необходимо повторить анализ в другом месте пробы.

Сравнение с искровой оптической спектрометрией

Обе технологии и искровая спектрометрия и GDOES имеют свои сильные специфические стороны и преимущества. Основное достоинство

GDOES – возможность послойного анализа. Впрочем, обычно требуется только объемный анализ чугуна, искровая технология позволяет достаточно легко решать данную задачу. В пределах широкого спектра искровых оптических эмиссион-

ных спектрометров компании SPECTRO можно решить большинство аналитических задач.

В табл.5 приведены всесторонние сравнения искровой оптической эмиссионной спектрометрии и спектрометрии тлеющего разряда.

Таблица 5

Сравнения искровой спектрометрии (ОЭС) и GDOES

| Параметры | Метода анализа | |
|--------------------------|--|---|
| | Искровая ОЭС | GDOES |
| Пределы обнаружения, ppm | < 10 | < 10 |
| Воспроизводимость, % | < 0,5 | ~ 0,5 |
| Общее время анализа, с | < 40 | > 120 |
| Линейность графиков | Низкая | Высокая |
| Матричные эффекты | Присутствуют | Практически отсутствуют |
| Анализ поверхности | Нет | Да |
| Анализ серого чугуна | Возможен при длительном предварительном обжиге (переплав аналитической зоны) | Возможен при длительном предварительном обжиге (испарение зоны снижения содержания) |
| Вакуумный насос | Нет | Да |

Заключение

В данной статье представлены возможности Spectrumba GDA 750 HP для точного и быстрого анализа чугуна. Был сделан акцент на использовании уникальной технологии источника тлеющего разряда, которая позволяет проводить одновременно и послойный и объемный анализ неомогенных образцов, таких как серый чугун.

Аналитические характеристики GDOES и искровой оптической эмиссионной спектрометрии близки в области правильности и пределов обнаружения. Современные аналитические технологии, такие как спектрометрия единичного раз-

ряда и спектрометрия временного разрешения сигнала, используемые на искровых спектрометрах SPECTRO, позволяют получить самые низкие пределы обнаружения при анализе чугуна методами искровой спектрометрии.

Искровые спектрометры SPECTROLAB и SPECTROMAX наиболее подходят для объемного анализа чугуна в случае, когда быстрое время анализа является приоритетным фактором, т.к. общее время анализа для GDOES, включая затрачиваемое на прободготовку и вакуумирование камеры, в 3 раза больше, чем для искровой спектрометрии.

* * * * *

ANALYZE OF CAST IRON WITH GLOW DISCHARGE OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY BY SPECTRUMBA GDA.

M.Leenders, T.Nelis, P.A.Kunigonis

Determination of the chemical composition of Cast Iron with GDOES technique is shown in the article. A bulk analysis of white and grey cast Iron is possible using the GDOES. LoD's < 10 ppm for most elements of interest. Reproducibility < 1% even for low concentrations. Comparison the possibilities of Spark technique and GDOES for are described.